

**NOVEL FAUJASITE-TYPE CRYSTALLINE
ALUMINOSILICATE CONTAINING IRON**

Patent Number: JP59121115
Publication date: 1984-07-13
Inventor(s): IINO AKIRA; others: 02
Applicant(s): IDEMITSU KOSAN KK
Requested Patent: ☐ JP59121115
Application Number: JP19820233103 19821228
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B33/28
EC Classification:
Equivalents: JP1660054C, JP3021484B

Abstract

PURPOSE: To obtain a faujasite-type crystalline aluminosilicate containing iron and having excellent thermal stability, by contacting a faujasite-type zeolite with an aqueous solution of an Fe salt under strongly acidic condition.

CONSTITUTION: A faujasite-type zeolite (Y-type) having an $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of ≥ 4.6 and an Na_2O content of $\leq 2.4\text{wt}\%$ is immersed in an aqueous solution of an Fe salt exhibiting strong acidity in water, e.g. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , etc. under strongly acidic condition ($< 1.9\text{pH}$) at $0-100^\circ\text{C}$ for about $0.1-10\text{hr}$ under stirring to effect the contact reaction of the components with each other. The obtained faujasite-type crystalline aluminosilicate containing iron, has excellent thermal stability, is suitable as a catalyst or catalyst carrier for the conversion reaction of various organic compounds, and has the composition of formula (1) in terms of oxides, a lattice constant a_0 of $24.3\text{\AA} \leq a_0 \leq 24.7\text{\AA}$, and a wavenumber $Y_{\text{cm}^{-1}}$ of the asymmetric stretch vibration of TO_4 bond constituting the crystal unit in the IR-absorption spectrum satisfying the formula $Y \leq -116.7a_0 + 3920$ wherein a_0 is the lattice constant defined above.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—121115

⑫ Int. Cl.³
C 01 B 33/28
// B 01 J 20/18
29/10
C 07 C 6/12

識別記号

庁内整理番号
Z 7310—4G
7158—4G
7059—4G
8217—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 新規なホー ज्या サイト 型鉄含有結晶質アルミ
ノシリケート

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660
番地

⑮ 特 願 昭57—233103

⑯ 発 明 者 本名幸作

⑰ 出 願 昭57(1982)12月28日

市原市青葉台 6 丁目 3 番地の 5

⑱ 発 明 者 飯野明

⑰ 出 願 人 出光興産株式会社

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660
番地

東京都千代田区丸の内三丁目 1
番 1 号

⑱ 発 明 者 飯田博

⑲ 代 理 人 弁理士 久保田藤郎

明 細 書

1. 発明の名称

新規なホー ज्या サイト 型鉄含有結晶質アルミ
ノシリケート

2. 特許請求の範囲

1. 酸化物の型で表わしたモル組成が、

一般式 $aM_{2/n}O \cdot bFe_2O_3 \cdot cAl_2O_3 \cdot dSiO_2$

(式中、Mは水素原子、アルカリ金属および/
またはアルカリ土類金属を示し、nはMの原子
価を示す。またa、b、cは次の関係を満たす。

$a = 1 \pm 0.3$ 、 $4.6 < c < 100$ 、 $0 < b < 7$)

で表わされ、かつ格子定数 a_0 が $2.430 \text{ \AA} \leq a_0 \leq 2.470 \text{ \AA}$ の範囲であると共に、結晶単位を構成するTO₄結合の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数 $\gamma \text{ cm}^{-1}$ と前記格子定数 a_0 との関係が $\gamma \leq -116.7 a_0 + 3920$ であることを特徴とする新規なホー ज्या サイト 型鉄含有結晶質アルミノシリケート。

3. 発明の詳細な説明

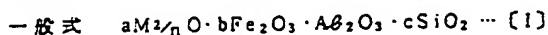
本発明は新規なホー ज्या サイト 型鉄含有結晶質アルミノシリケートに関し、詳しくは鉄を含有し、その鉄の少なくとも一部が結晶の骨格に組み込まれ、あるいは共有結合したものである新規な結晶構造のホー ज्या サイト 型鉄含有結晶質アルミノシリケートに関する。

従来、鉄を含有する結晶質アルミノシリケートとしては、結晶質アルミノシリケートにイオン交換または担持法により鉄を導入したり、あるいは結晶の形成時に鉄塩を存在させて鉄を導入する方法により得られたものが知られている。しかし、イオン交換あるいは担持法により鉄を導入したものは、結晶の基本構造はもとの結晶質アルミノシリケートと全く同一であつて、鉄はその構造中には入っていない。また、結晶形成時に鉄塩を存在させて合成したものとしては、鉄含有シリケート(特開昭53-76199号公報)あるいは鉄含有アルミノシリケート(特開昭53-76199号公報、特開昭55-116619号公報など)。

などがあるが、これらはいずれもホージャサイト型ではなく、その用途も限られたものである。

本発明者らは上記従来の鉄含有アルミノシリケートとは全く構造の異なる新規な結晶構造の鉄含有アルミノシリケートを開発すべく鋭意研究を重ね、その結果本発明を完成した。

すなわち本発明は、酸化物の型で表わしたモル組成が、



(式中、Mは水素原子、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を示し、nはMの原子価を示す。またa、b、cは次の関係を満たす。 $a = 1 \pm 0.3$ 、 $4.6 < c < 100$ 、 $0 < b < 7$)で表わされ、かつ格子定数 a_0 が $2.430 \text{ \AA} \leq a_0 \leq 2.470 \text{ \AA}$ の範囲であると共に、結晶単位を構成する TO_4 結合の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数 $Y \text{ cm}^{-1}$ と前記格子定数 a_0 との関係が $Y \leq -116.7 a_0 + 3920$ であることを特徴とする新規なホージャサイト型鉄含有結晶質アルミノシリケートを提供するものである。

さらに、本発明の結晶質アルミノシリケートは、結晶単位を構成する TO_4 結合、具体的には SiO_4 、 AlO_4 の四面体の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数 $Y(\text{cm}^{-1})$ と前記格子定数 $a_0(\text{\AA})$ との間の関係が、

$$Y \leq -116.7 a_0 + 3920$$

となつている点に大きな特徴がある。

これらの関係を、後述のする実施例および比較例の結果から作成したグラフに基いてさらに具体的に説明すれば、まず一般にホージャサイト型ゼオライトの格子定数 $a_0(\text{\AA})$ と、結晶単位である TO_4 の赤外線吸収(非対称伸縮振動)の吸収位置の波数 $Y(\text{cm}^{-1})$ との関係は、 $Y = -116.7 a_0 + 3921.5$ なる等式で表わされ、第1図の如きグラフとなる。また通常のイオン交換で鉄を含有せしめたもの、および沈着法にて鉄を含有せしめたものは、結晶単位に何ら影響を与えるものではないため、やはり格子定数 a_0 と吸収位置の波数 Y との関係は上記と同じく第1図のグラフ(直線)上にのるものである。しかし、本発明の鉄含有結晶

質アルミノシリケートは、酸化物の型で表わしたモル組成が、前記一般式[1]で表わされるものである。ここでMは水素原子あるいはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属^(1/1価)、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属^(2/1価)のいずれか

1種または2種以上のものである。本発明のアルミノシリケートには上記の如きアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属と⁽¹⁾と共に、さらにケイ素、アルミニウムならびに鉄が構成成分として含まれている。またこの結晶質アルミノシリケートにおける SiO_2/Al_2O_3 (モル比)は4.6以上であり、好ましくは5~50である。

次に、本発明の結晶質アルミノシリケートは、格子定数 a_0 、すなわち結晶の(642)面および(555)面に相当するX線回折のピークより算出した格子定数 a_0 が、 $2.430 \text{ \AA} \leq a_0 \leq 2.470 \text{ \AA}$ の範囲にあるものである。これは結晶質アルミノシリケートが基本的にはホージャサイト型のゼオライトであることを示すものである。

質アルミノシリケートでは a_0 と Y の関係は、第1図の直線式 $Y = -116.7 a_0 + 3921.5$ よりも下方へずれたところ、特に、 $Y \leq -116.7 a_0 + 3920$ の範囲にある。このことは、鉄がイオン交換や沈着にて含有されているものではなく、結晶単位に何らかの影響を与える形態で含有されていることがわかる。なお、ここでイオン交換による含有とは、結晶質アルミノシリケートの $(AlO_2)^-$ に基づく交換サイトに鉄イオンがカチオンとして付加されている状態をいい、沈着による含有とは、結晶質アルミノシリケート上に Fe_2O_3 として付着している状態をいう。

一般に、赤外線吸収スペクトルによる TO_4 の非対称伸縮振動の波数(振動エネルギーに対応)は、結晶質アルミノシリケートの場合、結晶骨格中のアルミニウムの減少に伴ない高波数側(高エネルギー側)へシフトすると言われている^{(E.M. "Zeolite Chemistry and Catalysis" 80-117頁 E.M. Flanigen "Molecular Sieves Zeolites", E.M. Flanigen Advan. Chem. Ser. 101, 201 (1971) など)}。一方、結晶質アルミノシリ

ケートの格子定数は、結晶骨格中のアルミニウムの減少に伴なつて結晶格子が収縮するため低下するととなる。従つて、第1図に示す直線のグラフの如く、結晶骨格中のアルミニウムの減少に伴なつて格子定数が下がり、それと共に TO_4 の非対称伸縮振動エネルギーは増大することとなる。

これに対して本発明の鉄含有結晶質アルミノシリケートでは、格子定数と TO_4 の非対称伸縮振動エネルギーの関係が、前述した直線のグラフより下方に位置している。このことは、結晶骨格中のアルミニウムの減少に伴なう上記振動エネルギーの増大を抑制する因子が存在することを意味している。それ故、本発明の結晶質アルミノシリケートには鉄が結晶骨格に何らかの影響を与える形態、すなわち結晶骨格に組み込まれているかあるいは結晶骨格を形成する酸素あるいはケイ素に直接共有結合した形態にて含有されていることがわかる。

以上の如き構造よりなる本発明の結晶質アルミノシリケートは、様々な方法により調製することができるが、例えば次の如き方法にて調製する。

に浸漬するだけでもよいが、攪拌等を行なえばより短時間で目的を達成できる。またかかる接触は一回のみでもよいが、複数回繰り返すと、鉄含有量の高いアルミノシリケートが得られる。さらに接触に際して、超音波を使用することも効果的である。この接触反応の終了後、得られたアルミノシリケートを十分に洗浄し、さらに乾燥した後焼成すれば、目的とする鉄含有結晶質アルミノシリケートが得られる。

以上の如き方法あるいは他の方法によつて得られた本発明の結晶質アルミノシリケートは、基本構造がホージャサイト型であり、かつ内部に特異な形態（例えば結晶骨格に組み込まれた形態あるいは結晶骨格のケイ素原子、酸素原子に直接共有結合した形態など）にて含有されたものであるため、従来の鉄含有アルミノシリケートとはその結晶構造および触媒作用等において著しく異なるものである。それ故、そのままの状態で各種反応の触媒として用いることもでき、また触媒の担体として用いることもできる。例えば、本発明の鉄含

まず、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が4.6以上であつて Na_2O 含量が2.4重量%以下、好ましくは1重量%以下の結晶質アルミノシリケートを原料として用いる。またこれを水蒸気処理したものであつてもよい。この条件を満たすアルミノシリケートであれば、各種のものが使用可能であるが、通常はホージャサイト型（Y型）のゼオライトが好ましい。この原料であるアルミノシリケートを用い、これをpH 1.9以下の強酸性下において鉄塩水溶液を接触させると、アルミニウムが溶出し、代わりに鉄が組み込まれて特異な構造の鉄含有結晶質アルミノシリケートとなる。ここで鉄塩水溶液としては、様々なものがあるが、例えば $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等水溶液中でアコ錯イオンを形成し、強酸性を示すものが望ましい。なお、アルミノシリケートをpH 1.9以下の鉄塩水溶液と接触させる際の条件等については、特に制限はなく適宜定めればよいが、通常は0～100℃の温度にて、0.1～10時間程度接触させる。接触させる方法は、結晶質アルミノシリケートを単に鉄塩水溶液

有結晶質アルミノシリケートを触媒とし、これにトルエンを通すと不均化反応が起こり、しかも反応に伴う触媒上への炭素の析出が著しく少ないという特徴を示す。

なお、この反応を硫化状態下で行なうと効果的である。

本発明の結晶質アルミノシリケートは、各種の有機化合物の転化反応例えば、接触分解反応、アルキル化反応、異性化反応、水和反応、脱水反応、水素化分解反応、重合反応、脱金属反応、脱硫反応、脱窒素反応、改質反応等の触媒、または触媒担体として有用であり、それらの反応に際して、炭素析出量が著しく少なく、それ故、長期に亘つて高活性を維持することができる。また、この結晶質アルミノシリケートは、従来のアルミノシリケートに比べ、熱安定性が高く、高温度の雰囲気中でも結晶性がくずれないという長所を有している。

さらに、本発明の結晶質アルミノシリケートは、触媒や触媒担体としてだけでなく、吸着剤として

も有用であり、従来の吸着剤にはない特異な吸着性を発揮する。

次に、本発明を実施例によつてさらに詳しく説明する。

実施例 1

市販 Y 型ゼオライト (Na_2O 含量 0.4 wt%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 5.6) と、10 倍量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3$ 水溶液 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 濃度 0.05 モル/ℓ, HNO_3 濃度 0.11 モル/ℓ) を攪拌装置付容器に入れ、50℃にて2時間還流攪拌処理した。濾過水洗後、50℃で4時間乾燥し、さらに500℃で3時間、電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

実施例 2

実施例 1 と同じ Y 型ゼオライトと、8 倍量の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 濃度 0.025 モル/ℓ) を攪拌装置付容器に入れ、以下実施例 1 と同様の操作を行ない鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

このものの性状を第1表に示す。

実施例 6

実施例 5 において還流攪拌処理を 50℃, 2 時間とし、乾燥を 50℃にて4時間行なつたこと以外は実施例 5 と同様の操作を行ない、鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

実施例 7

実施例 5 において $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 濃度を 0.5 モル/ℓ とし、還流攪拌処理を 20℃, 2 時間とし、また乾燥を 20℃にて4時間行なつたこと以外は実施例 5 と同様の操作を行ない、鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

実施例 8

実施例 4 における一連の操作を 2 回繰返し、鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

実施例 9

実施例 4 における一連の操作を 3 回繰返し、鉄

実施例 3

実施例 1 と同じ Y 型ゼオライトと、8 倍量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 濃度 0.25 モル/ℓ) を攪拌装置付容器に入れ、20℃にて2時間攪拌処理した。濾過水洗後、20℃で4時間乾燥し、さらに300℃で3時間、電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

実施例 4

実施例 3 において焼成温度を 500℃としたこと以外は実施例 3 と同様の操作を行ない、鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

実施例 5

実施例 1 と同じ Y 型ゼオライトと、8 倍量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 濃度 0.25 モル/ℓ) を攪拌装置付容器に入れ、100℃にて2時間還流攪拌処理した。濾過水洗後、100℃で4時間乾燥し、さらに500℃で3時間、電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。

含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

実施例 10

実施例 6 において、焼成の代わりにロータリーキルン内で 680℃にて3時間セルフスチーミング処理したこと以外は、実施例 6 と同様の操作を行ない、鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

実施例 11

実施例 1 と同じ Y 型ゼオライトと、30 倍量の 0.13 規定 HNO_3 水溶液を攪拌装置付容器に入れ、20℃, 1 時間攪拌処理し、次いで濾過水洗し、90℃で4時間乾燥後、500℃で3時間電気炉内で焼成して硝酸処理ゼオライトを得た。続いてこの硝酸処理ゼオライトと、8 倍量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 濃度 0.25 モル/ℓ) を攪拌装置付容器に入れ、50℃で2時間還流攪拌処理した。濾過水洗後、50℃で4時間乾燥し、さらに500℃で3時間、電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状

状を第1表に示す。

実施例12

実施例1と同じY型ゼオライトをロータリーキルン内で680℃にて3時間セルフスチーミング処理したものと、10倍量の0.2規定HCl水溶液を攪拌装置付容器に入れて90℃、2時間還流攪拌処理し、次いで濾過水洗し、90℃で4時間乾燥後、500℃で3時間電気炉内で焼成して塩酸処理ゼオライトを得た。続いてこの塩酸処理ゼオライトを用い、以下実施例11と同様の操作を行なつて、鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

実施例13

実施例1と同じY型ゼオライトをロータリーキルン内で680℃にて3時間セルフスチーミング処理したものと、10倍量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 濃度0.5モル/ℓ)を攪拌装置付容器に入れて50℃、2時間還流攪拌処理し、次いで濾過水洗し、50℃で4時間乾燥後、450℃で3時間電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミ

比較例3

比較例1のY型ゼオライトを電気炉内で500℃にて3時間焼成した。このものの性状を第2表に示す。

比較例4

実施例1で原料として用いた市販Y型ゼオライト(Na_2O 含量0.4wt%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比5.6)の性状を第2表に示す。

比較例5

比較例4のY型ゼオライトを電気炉内で500℃にて3時間焼成した。このものの性状を第2表に示す。

比較例6

比較例4のY型ゼオライトと、10倍量の0.19規定 HNO_3 水溶液を攪拌装置付容器に入れて20℃、1時間攪拌処理し、次いで濾過水洗し、90℃で4時間乾燥後、500℃で3時間電気炉内で焼成した。このものの性状を第2表に示す。

比較例7

実施例11における硝酸処理ゼオライトについ

ノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

実施例14

実施例1と同じY型ゼオライトをロータリーキルン内で810℃にて3時間セルフスチーミング処理したものと、10倍量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 濃度0.25モル/ℓ)を攪拌装置付容器に入れて50℃、2時間還流攪拌処理し、次いで濾過水洗し、50℃で4時間乾燥後、450℃で3時間電気炉内で焼成して鉄含有の結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第1表に示す。

比較例1

市販のY型ゼオライト(Na_2O 含量0.5wt%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比5.0)の性状を第2表に示す。

比較例2

市販のY型ゼオライト(Na_2O 含量2.1wt%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比5.1)を電気炉内で500℃にて3時間焼成した。このものの性状を第2表に示す。

ての性状を第2表に示す。

比較例8

実施例12における塩酸処理ゼオライトについての性状を第2表に示す。

比較例9

比較例4のY型ゼオライトをロータリーキルン内で680℃にて3時間セルフスチーミング処理したものと、10倍量の1.1規定 HNO_3 水溶液を攪拌装置付容器に入れて20℃、1時間攪拌処理し、次いで濾過水洗し、90℃で4時間乾燥後、500℃で3時間電気炉内で焼成した。このものの性状を第2表に示す。

比較例10

比較例4のY型ゼオライトと、8倍量のpH3.3に調整された FeSO_4 水溶液(FeSO_4 濃度0.50モル/ℓ)を攪拌装置付容器に入れ、50℃にて2時間還流攪拌処理した。濾過水洗後、50℃で4時間乾燥し、さらに500℃で3時間、電気炉内で焼成した。得られた結晶質アルミノシリケートの性状を第2表に示す。

比較例 1 1

比較例 4 の Y 型ゼオライトと、5 倍量の pH 7.5 の NH_4OH 水溶液とを攪拌装置付容器に入れ、攪拌しながら、全体の鉄塩濃度が 0.16 モル/ℓ になるように前記 Y 型ゼオライトの 5 倍量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を入れ、50℃にて 2 時間還流攪拌処理した。濾過水洗後、50℃で 4 時間乾燥し、さらに 500℃で 3 時間、電気炉内で焼成した。得られた鉄含有の結晶質アルミノシリケートにおける鉄は NH_4OH によつて生成した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を加熱脱水した Fe_2O_3 であつた。このアルミノシリケートの性状を第 2 表に示す。

比較例 1 2

比較例 4 の Y 型ゼオライトと、8 倍量の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 濃度 0.25 モル/ℓ) を攪拌装置付容器に入れ、100℃にて 2 時間還流攪拌処理した。濾過水洗後、100℃で 4 時間乾燥し、さらに 500℃で 3 時間、電気炉内で焼成した。得られた結晶質アルミノシリケートの性状を第 2 表に示す。

例 1 4 と同様の操作を行ない結晶質アルミノシリケートを得た。このものの性状を第 2 表に示す。

比較例 1 3

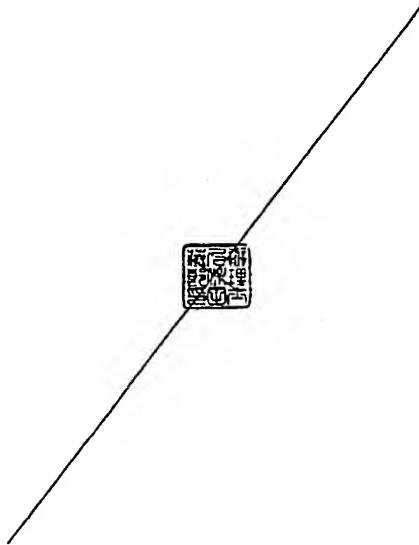
比較例 4 の Y 型ゼオライトと、8 倍量の pH 3.5 に調整された FeSO_4 水溶液 (FeSO_4 濃度 0.25 モル/ℓ) を攪拌装置付容器に入れ、50℃にて 2 時間還流攪拌処理した。濾過水洗後、50℃で 4 時間乾燥し、さらに 500℃で 3 時間、電気炉内で焼成した。この一連の操作を 5 回繰返した。得られた結晶質アルミノシリケートの性状を第 2 表に示す。

比較例 1 4

比較例 7 における硝酸処理ゼオライトと、8 倍量の FeSO_4 水溶液 (FeSO_4 濃度 0.25 モル/ℓ) を攪拌装置付容器に入れ、50℃にて 2 時間還流攪拌処理した。濾過水洗後、50℃で 4 時間乾燥し、さらに 500℃で 3 時間、電気炉内で焼成した。得られた結晶質アルミノシリケートの性状を第 2 表に示す。

比較例 1 5

比較例 1 4 においてゼオライトとして比較例 8 の塩酸処理ゼオライトを用いたこと以外は、比較



第 1 表

実施例番号 生成した アルミナシリ ケートの性状	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na ₂ O 含量(重量%)	0.1>	0.1	0.25	0.25	0.34	0.25	0.1	0.20	0.20	0.25	0.1	0.1	0.1>	0.1>
Fe ₂ O ₃ 含量(重量%)	5.1	4.9	7.5	7.5	16.2	8.0	8.4	9.8	11.3	8.0	6.5	5.9	7.2	15.5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比)	6.8	6.3	7.9	7.9	10.6	10.3	9.0	12.2	14.8	10.3	13.7	17.5	21.2	10.6
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (モル比)	39.5	40.8	27.0	27.0	11.8	26.2	24.3	21.4	18.7	26.2	34.0	38.3	31.7	12.5
格子定数 a ₀ (Å)	2450	2448	2447	2444	2442	2441	2441	2437	2434	2435	2434	2436	2432	2433
TO ₁ 結合の波数 Y (cm ⁻¹)	1057	1060	1055	1065	1063	1064	1064	1072	1070	1070	1074	1074	1076	1076

第 2 表

比較例番号 生成した アルミナシリ ケートの性状	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Na ₂ O 含量(重量%)	0.5	2.1	0.5	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1>	0.1>	0.2	0.4	0.15	0.2	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃ 含量(重量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.7	11.3	2.9 ¹	8.9	1.7	1.4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比)	5.0	5.1	5.0	5.6	5.6	6.3	7.7	9.7	15.8	5.6	5.6	5.6	6.3	7.9	9.8
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ (モル比)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	53.5	16.1	31.9 ²	21.4	126.6	159.2
格子定数 a ₀ (Å)	2470	2466	2460	2458	2452	2450	2443	2440	2433	2452	2452	2452	2445	2443	2440
TO ₁ 結合の波数 Y (cm ⁻¹)	1039	1044	1051	1053	1060	1062	1071	1074	1082	1061	1060	1060	1068	1071	1074

・ 1 NiO 含量を示す。

・ 2 SiO₂/NiO (モル比)¹を示す。

参考例

実施例1～14で得られた鉄含有結晶質アルミノシリケートの格子定数 a_0 と TO_4 結合の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数 Y との関係ならびに比較例5～15で得られた結晶性アルミノシリケートの格子定数 a_0 と TO_4 結合の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数 Y との関係を整理して第1図に示す。この第1図において比較例5～15についての a_0 と Y との関係はほぼ $Y = -116.7 a_0 + 3921.5$ のグラフ上にあるが、実施例1～14についてはすべて上記グラフの下側、特に $Y \leq -116.7 a_0 + 3920$ の範囲に存在することがわかる。

応用例

上述の実施例あるいは比較例で得られた結晶質アルミノシリケートを 500 Kg/cm^2 の圧力で成型後、 $32 \sim 65$ メッシュの大きさに篩別し、これを触媒として内径6mmのステンレス製反応器に5mlを充填し、この反応器にて水素加圧下で下記の条件でトルエンの反応を行なった。

反応温度： 350°C 反応圧力： $60 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ トルエン供給速度： $20 \text{ ml/hr. (LHSV=4)}$ 水素+酸化水素(0.2vol%)の供給速度： 210 ml/min.

ここで起こる主な反応はトルエンの不飽和化反応、トルエンの加水素化反応および加水素化分解反応である。トルエンの転化率と、反応中に触媒上に蓄積した炭素質物質の量を第3表に示す。



4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1～14および比較例5～15における格子定数 a_0 と TO_4 結合の赤外線吸収スペクトルにおける非対称伸縮振動の波数 Y との関係を示すグラフである。

表 3

結晶質アルミノシリケート 鉄の含有形態	鉄含有量(wt%)		トルエン転化率 (mol%)	炭素質物質 蓄積量(wt%)
	種類	鉄含有量(wt%)		
鉄結合型	実施例12	5.9	21.6	2.1
	"	8.0	40	3.3
	"	9.8	54.7	2.0
鉄イオノン交換型	比較例10	3.7	9.0	12.1
	"	8.9	25.4	7.6
鉄沈着型	"	11.3	10.3	10.9
無担持型	"	0	5.5	14.6
	"	0	5.4	13.5

* 1 得られた実施例あるいは比較例の番号で示す。

* 2 Fe_2O_3 に換算した含量を示す。特許出願人
代理人出光興産株式会社
弁護士 久保田 藤 郎

第 1 図

